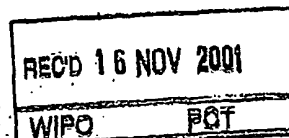


PCT/KR 01/01135  
RO/KR 02.11.2001.

10/01/02  
1013



대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL  
PROPERTY OFFICE

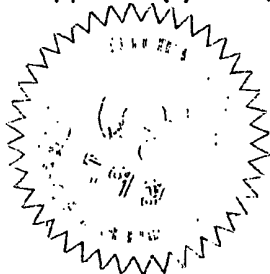
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출원번호 : 특허출원 2000년 제 37710 호  
Application Number PATENT-2000-0037710

출원년월일 : 2000년 07월 03일  
Date of Application JUL 03, 2000

출원인 : 주식회사 엘지화학  
Applicant(s) LG CHEMICAL CO., LTD




2001 년 07 월 20 일


특 허 청

COMMISSIONER



**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1-1-2001-5188159-68  
  
 10-2000-0037710  
 2001.07.03  
 서울사무소출원등록과(박정금)

  
 920011000036  
  
 00123711020000037710

방식 심사관	담	당	심사관

【서류명】 (특허, 실용신안등록, 의장등록, 상표등록)출원인 변경 신고서

【수신처】 특허청장

【제출일자】 2001.07.03

【구명의인(양도인)】

【명칭】 주식회사 엘지씨아이

【출원인코드】 1-1998-001275-0

【사건과의 관계】 출원인

【신명의인(양수인)】

【명칭】 주식회사 엘지화학

【출원인코드】 1-2001-013456-3

【대리인】

【명칭】 유미특허법인(대표변리사김원호송만호)

【대리인코드】 9-2001-100003-6

【지정된 변리사】 송만호

【포괄위임등록번호】 2000-058390-6

【포괄위임등록번호】 2001-020559-5

【사건의 표시】

【출원번호】 10-2000-0037710

【출원일자】 2000.07.03

【심사청구일자】 2000.07.03

【발명의 명칭】 열안정성이 우수한 내열성 열가소성 수지의 제조방법

【변경원인】 전부양도

【취지】 특허법 제38조4항· 실용신안법 제20조· 의장법 제24조 및 상표법 제12조제1

항의 규정에 의하여 위와 같이 신고합니다.

대리인

유미특허법인(대표변리사김원호송만호)



【수수료】 13,000 원

【첨부서류】 1.양도증\_1통

2.인감증명서\_1통

출력 일자: 2001/7/24

**【서지사항】**

**【서류명】** 출원인정보변경 (경정)신고서  
**【수신처】** 특허청장  
**【제출일자】** 20010416  
**【출원인】**

**【명칭】** 주식회사 엘지씨아이

**【출원인코드】** 119980012750

**【대리인】**

**【성명】** 최규팔

**【대리인코드】** 919980005638

**【변경사항】**

**【경정항목】** 한글 성명(명칭)

**【경정전】** 주식회사 엘지화학

**【경정후】** 주식회사 엘지씨아이

**【변경사항】**

**【경정항목】** 영문 성명(명칭)

**【경정전】** LG CHEMICAL CO.,LTD

**【경정후】** LG Chem Investment, Ltd

**【취지】**

특허법시행규칙 제9조·실용신안법시행규칙 제12조·의장법  
시행규칙 제28조 및 상표법시행규칙 제23조의 규정에 의하  
여 위와 같이 신고합니다.

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2000.07.03
【발명의 명칭】	열안정성이 우수한 내열성 열가소성 수지의 제조방법
【발명의 영문명칭】	PROCESS FOR PREPARING THERMOPLASTIC RESIN HAVING SUPERIOR HEAT-STABILITY
【출원인】	
【명칭】	주식회사 엘지화학
【출원인코드】	1-1998-001275-0
【대리인】	
【성명】	김원호
【대리인코드】	9-1998-000023-8
【포괄위임등록번호】	1999-002560-4
【대리인】	
【성명】	송만호
【대리인코드】	9-1998-000261-1
【포괄위임등록번호】	1999-002562-9
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김동성
【성명의 영문표기】	KIM,DONG SUNG
【주민등록번호】	670628-1406416
【우편번호】	301-130
【주소】	대전광역시 중구 문화동 777번지 푸른아파트 104동 804호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	유근훈
【성명의 영문표기】	YOO,KEUN HOON
【주민등록번호】	640726-1796518
【우편번호】	305-333
【주소】	대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 123동 801호
【국적】	KR

## 【발명자】

【성명의 국문표기】

이찬홍

【성명의 영문표기】

LEE, Chan Hong

【주민등록번호】

531108-1093712

【우편번호】

305-345

【주소】

대전광역시 유성구 신성동 럭키하나아파트 102동 901호

【국적】

KR

## 【심사청구】

청구

## 【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인  
 김원호 (인) 대리인  
 송만호 (인)

## 【수수료】

【기본출원료】

20 면 29,000 원

【가산출원료】

9 면 9,000 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

17 항 653,000 원

【합계】

691,000 원

## 【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)\_1통

## 【요약서】

## 【요약】

본 발명은 내열성 열가소성 수지의 제조방법에 관한 것으로, 특히 그래프트 ABS 중합체와 내열성 공중합체를 혼련하여 제조되는 열안정성이 우수한 내열성 열가소성 수지 조성물의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명은 이를 위하여, 열안정성이 우수한 내열성 열가소성 수지 조성물의 제조방법에 있어서, a) i) 공액디엔 고무 라텍스 40 내지 70 중량부; ii) 방향족 비닐 화합물 15 내지 40 중량부; 및 iii) 비닐시안 화합물 5 내지 20 중량부를 포함하여 유화중합으로 그래프트 ABS 중합체를 제조하는 단계; b) i) 방향족 비닐 화합물 50 내지 80 중량부; 및 ii) 비닐시안 화합물 20 내지 50 중량부를 포함하여 괴상중합으로 내열성 공중합체를 제조하는 단계; 및 c) 상기 그래프트 ABS 중합체 및 내열성 공중합체를 혼련시키는 단계를 포함하는 내열성 열가소성 수지 조성물의 제조방법을 제공한다.

본 발명의 제조방법으로 제조되는 내열성 열가소성 수지 조성물은 내열성, 내충격성, 및 가공성이 우수할 뿐만 아니라 열안정성이 극히 우수하다.

## 【색인어】

열안정성, 내열성 열가소성 수지, 공액디엔 고무 라텍스, 방향족 비닐 화합물, 비닐시안 화합물, 유화 중합, 괴상 중합, 아크릴로니트릴, 부타디엔, 스티렌

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

열안정성이 우수한 내열성 열가소성 수지의 제조방법{PROCESS FOR PREPARING THERMOPLASTIC RESIN HAVING SUPERIOR HEAT-STABILITY}

## 【발명의 상세한 설명】

## 【발명의 목적】

## 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

## &lt;1&gt; [산업상 이용분야]

<2> 본 발명은 내열성 열가소성 수지의 제조방법에 관한 것으로, 특히 그래프트 ABS 중합체와 내열성 공중합체를 혼련하여 제조되는 열안정성이 우수한 내열성 열가소성 수지 조성물의 제조방법에 관한 것이다.

## &lt;3&gt; [종래 기술]

<4> 최근에 자동차 경량화의 필요성과 전자باط통, 전자렌지등 내열성이 요구되는 전자제품에 적용을 위하여 내충격성과 내화학성, 가공성등이 우수한 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(이하 ABS라 함) 수지에 내열성을 부여하는 연구가 많이 진행되어 왔다.

<5> 내열성 ABS수지를 제조하는 방법은 그래프트 ABS 중합체에 내열성이 우수한 내열성 공중합체를 혼련하여 내열성 ABS수지를 제조하는 방법이 제안되고 있다. 이러한 내열성 ABS 수지를 제조하는 방법은 혼련용 내열성 공중합체를 제조할 때 사용되는 스티렌의 일부 또는 전량을 내열성이 우수한  $\alpha$ -메틸스티렌으로 대체하여 내열성 ABS수지를 제조하는 방법(미국특허 제3,010,936호 및 제4,659,790호), 말레이미드 화합물을 포함시켜 내



열성 ABS수지를 제조하는 방법(일본공개 특허공보 소58-206657호, 소63-162708호, 소63-235350호, 및 미국특허 제4,757,109호), 폴리카보네이트 수지와 혼련하는 방법, 및 무기물을 충전하는 방법 등이 알려져 있다.

- <> 그러나 내열성을 부여하기 위해서 말레이미드 화합물을 사용하는 방법과 폴리카보네이트 수지와 혼련하는 방법은 가공성이 저하되고 가격이 비싸기 때문에 경제성이 떨어지는 문제점을 가지고 있고, 무기물을 충전하는 방법은 충격강도가 급격히 떨어지는 문제점을 가지고 있다. 따라서  $\alpha$ -메틸스티렌 공중합체를 유화중합으로 제조하고 혼련하여 사용하는 방법이 널리 이용되고 있는데 이 방법은 경제성이 우수하고 내충격성은 우수하나  $\alpha$ -메틸스티렌 화합물의 유화중합 특성상 반응성이 느리고 열안정성 등이 부족하여, 가공시 가스가 많이 발생하고 광택성이 저하되는 문제점을 가지고 있다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <> 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 고려하여, 열안정성, 내충격성, 및 가공성이 우수한 내열성 열가소성수지의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

#### 【발명의 구성 및 작용】

- <> [과제를 해결하기 위한 수단]

- <> 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여, 열안정성이 우수한 내열성 열가소성 수지 조성물의 제조방법에 있어서,

- <10> a) i) 공액디엔 고무 라텍스 40 내지 70 중량부;
- <11> ii) 방향족 비닐 화합물 15 내지 40 중량부; 및
- <12> iii) 비닐시안 화합물 5 내지 20 중량부

- <13>       를 포함하여 유화중합으로 그라프트 ABS 중합체를 제조하는 단계;
- <14>       b) i) 방향족 비닐 화합물 50 내지 80 중량부; 및
- <15>       ii) 비닐시안 화합물 20 내지 50 중량부
- <16>       를 포함하여 괴상중합으로 내열성 공중합체를 제조하는 단계; 및
- <17>       c) 상기 그라프트 ABS 중합체 및 내열성 공중합체를 혼련시키는 단계
- <18>       를 포함하는 내열성 열가소성 수지 조성물의 제조방법을 제공한다.
- <19>       이하에서 본 발명을 상세하게 설명한다.
- <20>       [작 용]
- <21>       본 발명은 고무 라텍스의 입자경과 젤함량을 최적화시키고 중합체의 그라프트율을 조절하여 열안정성과 내충격성 등이 우수한 그라프트 ABS 중합체를 유화중합으로 제조하고, 여기에 분자 사슬 구조 제어를 통하여 열안정성과 가공성 등이 우수한 내열성 공중합체를 괴상중합으로 제조한 후, 이들을 서로 혼련시켜 내충격성과 가공성 등이 뛰어나고 열안정성이 극히 우수한 내열성 열가소성 수지를 제조하는 것이다.
- <22>       이하에서는 제조 단계별로 본 발명을 설명한다.
- <23>       본 발명의 하나의 혼련물로 사용되는 그라프트 ABS 중합체는 공액디엔 고무라텍스, 방향족 비닐 화합물 및 비닐시안 화합물을 유화중합으로 그라프트 공중합시켜 제조된다.
- <24>       (그라프트 ABS 중합체의 제조)
- <25>       상기 그라프트 ABS 중합체 제조에 사용되는 공액디엔 고무 라텍스의 입자경과 젤함량은 수지의 충격강도와 가공성 등에 매우 영향이 크다. 일반적으로 고무 라텍스의 입자경이 작을수록 내충격성과 가공성이 저하되고 입자경이 클수록 내충격성이 향상된다.

또한 젤함량이 낮을 수록 고무 라텍스 내부에 단량체가 많이 팽윤되어 중합이 일어나므로 겔보기 입자경이 크게 되어 충격강도가 향상된다.

<26> 또한 그라프트 ABS 중합체 제조시 그라프트율이 물성에 크게 영향을 미치는데 그라프트율이 저하되면 그라프팅 되지 않고 벌거벗은 고무라텍스가 많이 존재하므로 열안정성이 저하된다. 또한 고무 라텍스의 젤함량이 많고 입자경이 클수록 그라프트율이 떨어지므로 열안정성 향상의 한계를 갖게 된다.

<27> 따라서 적절한 입자경과 젤함량을 가지는 공액디엔 고무라텍스 제조방법이 중요하고, 이러한 공액디엔 고무 라텍스에 방향족비닐화합물과 비닐시안화 화합물을 그라프팅시킬때 그라프트율을 향상시키는 방법이 중요하다.

<28> 상기 그라프트 ABS 중합체를 제조하는 방법은 소구경 고무 라텍스를 제조하고, 이 소구경 고무 라텍스를 용착시켜 대구경 고무 라텍스로 제조한 후, 이 대구경 고무 라텍스에 방향족 비닐 화합물 및 비닐시안 화합물을 혼합하고, 이를 유화중합으로 그라프트 공중합시켜 제조된다.

<29> 상기 공액디엔 고무 라텍스는 지방족 공액디엔 화합물, 또는 지방족 공액디엔 화합물과 에틸렌계 불포화 단량체의 혼합물이 바람직하다.

<30> 첫째로 소구경 고무 라텍스의 제조방법을 설명한다.

<31> 소구경 고무라텍스는 공액디엔 중합체이며, 입자경은 600 내지 1500 Å, 젤함량은 70 내지 95 %, 팽윤지수는 12 내지 30 이 바람직하다.

<32> 이러한 소구경 고무 라텍스는 공액디엔 100 중량부, 유화제 1 내지 4 중량부, 중합개시제 0.1 내지 0.6 중량부, 전해질 0.1 내지 1.0 중량부, 분자량조절제 0.1 내지 0.5

중량부, 이온교환수 90 내지 130 중량부를 일괄 투여하여 7 내지 12 시간 동안 50 내지 65 ℃에서 반응시킨 다음, 분자량조절제 0.05 내지 1.2 중량부를 추가로 일괄투여 하여 5 내지 15 시간 동안 55 내지 70 ℃에서 반응시켜 평균 입자경이 600 내지 1500 Å 정도 이고, 젤함량이 70 내지 95 % 정도이며, 팽윤지수가 12 내지 30 정도인 소구경 공액디엔 고무라텍스를 제조한다. 젤함량이 95 % 이상이면 충격강도가 저하되며, 70 % 이하이면 열안정성이 저하되는 문제점을 가진다.

<33> 상기 유화제는 알킬 아릴 설포네이트, 알칼리메틸 알킬 설페이트, 설포네이트화된 알킬에스테르, 지방산의 비누, 로진산의 알칼리 염 등이며, 이들은 단독 또는 2 종 이상의 혼합물로도 사용이 가능하다.

<34> 상기 중합 개시제는 수용성 퍼설페이트나 퍼옥시 화합물을 이용할 수 있고 산화-환원제도 사용 가능하다. 더욱 상세하게는 나트륨 또는 칼륨 퍼설페이트 등의 수용성 퍼설페이트 중합개시제, 큐멘하이드로 퍼옥사이드, 디이소프로필 벤젠하이드로퍼옥사이드, 아조비스 이소부틸니트릴, 3급 부틸 하이드로퍼옥사이드, 파라메탄 하이드로퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드 등의 지용성 중합개시제를 사용할 수 있으며, 이들은 단독 또는 2 종 이상의 혼합물로도 사용이 가능하다.

<35> 상기 전해질은 KCl, NaCl,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KHSO}_3$ ,  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  등을 단독 또는 2종 이상 혼합물로 사용하는 것이 가능하다.

<36> 상기 분자량조절제는 메르캅탄류가 바람직하다.

<37> 상기 소구경 라텍스를 제조하기 위한 중합온도는 고무라텍스의 젤함량 및 팽윤지수

를 조정하는데 매우 중요하며 이때 개시제 선정도 고려되어야 한다.

- <38> 둘째로 대구경 고무 라텍스의 제조방법을 설명한다.
- <39> 대구경 고무 라텍스의 제조는 상기 소구경 고무 라텍스를 용착하는 공정이다. 일반적으로 대구경 고무라텍스 입자경은 열가소성 수지에 고충격성을 부여하기 때문에 이의 제조는 매우 중요하며 본 발명에서 물성을 만족하기 위해서 요구되어지는 입자경은 2500 내지 5000 Å 정도가 적당하다.
- <40> 상기에서 설명한 방법으로 제조된 입자경이 600 내지 1500 Å 되고 젤함량이 70 내지 95 % 되며 팽윤지수가 12 내지 30 되는 소구경 고무라텍스 100 중량부에 아세트산 수용액 2.5 내지 4.5 중량부를 1 시간 동안 서서히 투여하여 입자를 비대화시킨 다음, 교반을 중단하여 입자경이 2500 내지 5000 Å 이고, 젤함량이 70 내지 95 % 이고, 팽윤지수가 12 내지 30 이 되도록 용착시켜 그래프트 공중합시키기 위한 대구경 공액디엔 고무라텍스를 제조한다.
- <41> 셋째로 대구경 고무 라텍스에 방향족 비닐 화합물 및 비닐시안 화합물을 혼합하고, 이를 유화중합으로 그래프트 공중합하는 그래프팅 공정을 설명한다.
- <42> 그래프팅 방법은 상기에서 설명한 방법으로 제조된 대구경 공액디엔 고무라텍스 40 내지 70 중량부에 방향족비닐 화합물 15 내지 40 중량부, 비닐시안 화합물 5 내지 20 중량부, 유화제 0.2 내지 0.6 중량부, 분자량조절제 0.2 내지 0.6 중량부, 중합개시제 0.1 내지 0.5 중량부 등을 이용하여 그래프트 공중합시킨다. 이때 중합온도는 45 내지 80 °C가 적당하며 중합시간은 3 내지 5 시간이 적당하다.
- <43> 그래프트 중합할 때 각 성분의 첨가방법은 각 성분을 일괄 투여하는 방법과 다단계

로 분할투여하는 방법, 연속적으로 투여하는 방법을 사용할 수 있는데 그라프트율 향상과 응고물 생성을 극소화하기 위해서는 다단계 분할투여 방법이나 연속투여 방법이 바람직하다.

<44> 상기 방향족 비닐 화합물은  $\alpha$ -메틸스티렌,  $o$ -에틸스티렌,  $p$ -에틸스티렌, 및 비닐톨루엔으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

<45> 상기 비닐시안 화합물은 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 및 에타크릴로니트릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

<46> 상기 중합반응에 사용되는 유화제는 알킬아릴 설포네이트, 알카리메틸알킬 설페이트, 설포네이트화된 알킬에스테르, 지방산의 비누, 로진산의 알칼리 염 등이며 이들을 단독 또는 2 종 이상의 혼합물로도 사용이 가능하다.

<47> 상기 분자량조절제는 3급 도데실 메르캅탄이 바람직하다.

<48> 상기 중합개시제는 큐멘하이드로 퍼옥사이드, 디이소프로필벤젠하이드로 퍼옥사이드, 과산화수소 등과 같은 과산화물과 소디움포름알데히드 슬록실레이트, 소디움에틸렌디아민 테트라아세테이트, 황산 제1철, 텍스트로즈, 피롤린산나트륨, 아황산나트륨 등과 같은 환원제와의 혼합물로 된 산화-환원 촉매계를 사용할 수 있다.

<49> 중합 종료 후 수득된 라텍스의 중합 전환율은 96 % 이상이고 이 라텍스에 산화방지제 및 안정제를 투여하여 80 °C 이상의 온도에서 황산 수용액으로 응집시킨 후 탈수 및 건조시켜 분말을 얻는다.

<50> 상기에서 제조한 그라프트 공중합체 라텍스의 안정성 여부는 하기 수학적 1과 같이 고품 응고분(%)을 측정하여 판단한다.

<51> [수학식 1]

<52> 고형 응고분(%) = (반응조내의 생성 응고물 무게(g) / 총고무 및 단량체의 무게) x 100

<53> 상기 고형 응고분이 0.7 % 이상일 때는 라텍스 안정성이 극히 떨어지며 다량의 응고물로 인해 본 발명에 적합한 그래프트 중합체를 얻기가 어렵다.

<54> 그리고 그래프트 중합체의 그래프트율은 다음과 같이 측정한다. 그래프트 중합체 라텍스를 응고, 세척, 건조하여 분말 형태를 얻고 이 분말 2 g을 아세톤 300 ml에 넣고 24 시간 교반한다. 이 용액을 초원심 분리기를 이용하여 분리한 후 분리된 아세톤 용액을 메탄올에 떨어뜨려 그래프트되지 않는 부분을 얻어 이를 건조시켜 무게를 측정한다. 이들 측정값으로부터 하기 수학식 2에 따라서 그래프트율을 측정한다.

<55> [수학식 2]

<56> 그래프트율(%) = (그래프트된 단량체의 무게 / 고무질 무게) x 100

<57> 이때 그래프트율이 25 % 이하이면 열안정성이 저하되어 본 발명에 적합하지 않다.

<58> (내열성 공중합체의 제조)

<59> 내열성 공중합체의 제조는 피상중합 공정을 사용하여 방향족 비닐화합물과 비닐시안 화합물을 적절한 비율로 조절하여 공중합체를 제조한다.

<60> 상기 방향족 비닐 화합물은  $\alpha$ -메틸스티렌, *o*-에틸스티렌, *p*-에틸스티렌, 및 비닐톨루엔으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하며,  $\alpha$ -메틸스티렌이 가장 바람직하다.

<61> 상기 비닐시안 화합물은 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 및 에타크릴로니트릴

로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하며, 그 중 아크릴로니트릴 단량체가 가장 바람직하다.

<62> 제조방법의 예는  $\alpha$ -메틸스티렌 단량체 50 내지 80 중량부, 아크릴로니트릴 20 내지 50 중량부, 용매로서 톨루엔 26 내지 30 중량부, 분자량조절제로 디터서리도데실 메르캅탄을 0.1 내지 0.5 중량부 혼합한 후, 이들 혼합된 원료액을 평균반응시간이 2 내지 4 시간 되도록 투입량을 유지하고 반응온도를 140 내지 170 °C를 유지하면서 중합한다. 이러한 제조공정은 원료투입펌프, 연속교반조, 예비가열조 및 휘발조, 폴리머 이송펌프 및 압출가공기로 구성되어 있는 연속공정에서 실시한다.

<63> 얻어진  $\alpha$ -메틸스티렌(AMS)과 아크릴로니트릴(AN) 공중합체의 분자 사슬구조 분포는  $^{13}\text{C}$  NMR 분석기기를 이용하여 분석한다. 분석방법은 얻어진 펠렛을 중수소화 클로로포름 중에서 용해시키고 내부표준으로서 테트라메틸실란을 사용하여 측정하였고, 측정된 140~150 ppm 피크 중 141~144 ppm 범위에서 나타나는 피크를 알파메틸스티렌-아크릴로니트릴-아크릴로니트릴(AMS-AN-AN)의 사슬구조로 취하고, 144.5~147 ppm 범위에서 나타나는 피크를 알파메틸스티렌-알파메틸스티렌-아크릴로니트릴(AMS-AMS-AN)의 사슬구조로 취하고, 147.5~150 ppm 범위에서 나타나는 피크를 알파메틸스티렌-알파메틸스티렌-알파메틸스티렌(AMS-AMS-AMS)의 사슬구조로 각각 취하여 이 피크들의 면적을 측정하여 분석한다.

<64> 상기 내열성 공중합체의 분자 사슬 구조중 알파메틸스티렌-알파메틸스티렌-알파메틸스티렌(AMS-AMS-AMS) 사슬 구조가 총량 100 % 중에서 15 % 이상이면 가공할 때 알파메틸스티렌-알파메틸스티렌-알파메틸스티렌(AMS-AMS-AMS) 사슬 구조의 열분해로 열안정성이 저하되고, 알파메틸스티렌-아크릴로니트릴-아크릴로니트릴(AMS-AN-AN) 사슬 구조가



40 % 이상이면 내열성이 좋지 못하다. 따라서 상기 내열성 공중합체의 분자구조는 알파 메틸스티렌-알파메틸스티렌-알파메틸스티렌(AMS-AMS-AMS)의 사슬을 15 % 미만 포함하고, 알파메틸스티렌-아크릴로니트릴-아크릴로니트릴(AMS-AN-AN)의 사슬을 40 % 미만 포함하는 것이 바람직하다.

<65> (혼련 공정)

<66> 상기 유화중합으로 제조된 그라프트 ABS 중합체와 상기 피상중합으로 제조된 내열성 공중합체에 활제 및 산화방지제, 광 안정제 등의 첨가제를 투입한 후 혼련하여 본 발명의 열안정성이 우수한 내열 열가소성 수지를 제조한다.

<67> 상기 그라프트 ABS 중합체와 내열성 공중합체의 혼련비는 20 : 80 ~ 80 : 20 이 바람직하다.

<68> 상기 수지는 230 내지 250 ℃에서 2축 압출 혼련기를 이용하여 펠렛으로 제조하고 이 펠렛을 다시 사출하여 그 물성을 측정한다.

<69> 물성은 ASTM 방법으로 측정하였는데, 내열성 열가소성 수지의 열안정성은 혼련공정으로 제조된 펠렛을 사출기를 사용하여 250 ℃ 온도에서 15 분간 체류하여 체류 전 시편의 색상과 체류 후 시편의 색상 편차로 조사하였다. 이때 색상 편차가 적으면 적을수록 열가소성 수지의 열안정성이 우수하다.

<70> 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지 이들만으로 한정되는 것이 아니다.

#### <71> 실시예 1

<72> a) 그라프트 ABS 중합체의 제조

<73> (소구경 고무 라텍스의 제조)

<74> 질소 치환된 중합 반응기(오토클레이브)에 이온교환수 100 중량부, 단량체로 1,3-부타디엔 100 중량부, 유화제로 로진산 칼륨염 1.2 중량부, 올레인산 포타슘염 1.5 중량부, 전해질로 탄산나트륨( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 0.1 중량부, 탄산수소칼륨( $\text{KHCO}_3$ ) 0.5 중량부, 분자량 조절제로 3급 도데실메르캅탄(TDDM) 0.3 중량부를 일괄투여하고 반응온도를 55 °C로 올린 다음 개시제로 과황산칼륨 0.3 중량부를 일괄투여하여 반응을 개시시키고 10 시간 동안 반응시킨 후, 3급 도데실메르캅탄 0.05 중량부를 다시 추가 투여하여 65 °C에서 8 시간 동안 반응시킨후 반응을 종료하였다. 그리고 얻어진 고무라텍스를 분석하였다.

<75> 상기 고무 라텍스의 분석은 겔함량, 팽윤지수, 및 입자경을 측정하였다.

<76> 상기 겔함량 및 팽윤지수는 고무라텍스를 묽은 산이나 금속염을 사용하여 응고한 후 세척하여 60 °C의 진공 오븐에서 24 시간 동안 건조한 다음 얻어진 고무 덩어리를 가위로 잘게 자른 후 1 g의 고무 절편을 톨루엔 100 g에 넣고 48 시간 동안 실온의 암실에서 보관 후 졸과 겔로 분리하고 하기 수학식 3 및 수학식 4에 따라서 각각 겔함량 및 팽윤지수를 측정한다.

<77> [수학식 3]

<78> 겔함량(%) = (불용분(겔)의 무게 / 시료의 무게) \* 100

<79> [수학식 4]

<80> 팽윤지수 = 팽윤된 겔의 무게 / 겔의 무게

<81> 상기 입자경은 다이내믹 레이저라이트 스캐터링법(Nicomp 370 HPL을 사용)으로 측정하였다.

<82> 이때 얻어진 고무라텍스의 입자경은 1000 Å, 겔함량은 90 %, 팽윤지수는 18 이었다.

<83> (대구경 고무 라텍스의 제조 - 소구경 고무 라텍스 용착 공정)

<84> 상기에서 제조된 소구경 고무라텍스 100 중량부를 반응조에 투입하고 교반속도를 10 rpm으로 조절하고, 온도를 30 °C로 조절한 후 7 중량%의 아세트산 수용액 3.0 중량부를 1 시간 동안 서서히 투입한다. 그 다음 교반을 중단시키고 30 분 동안 방치하여 소구경 고무라텍스를 용착시켜 대구경 공액디엔 고무라텍스를 제조하였다. 이렇게 용착공정으로 제조된 대구경 고무라텍스를 상기 소구경 고무 라텍스의 분석 방법으로 분석하였다.

<85> 이때 얻어진 고무라텍스의 입자경은 3100 Å, 겔함량은 90 %, 팽윤지수는 17 이었다.

<86> (그래프팅 공정)

<87> 질소 치환된 중합반응기에 상기 용착방법으로 제조된 대구경 고무라텍스 50 중량부, 이온교환수 65 중량부, 로진산칼륨 유화제 0.35 중량부, 소디움에틸렌디아민테트라아세테이트 0.1 중량부, 황산 제1철 0.005 중량부, 포름알데히드소디움숏실레이트 0.23 중량부를 일괄 반응조에 투입하고 온도를 70 °C로 승온하였다. 그리고 이온 교환수 50 중량부, 로진산칼륨 0.65 중량부, 스티렌 35 중량부, 아크릴로니트릴 15 중량부, T-도데실메르캅탄 0.4 중량부, 디이소프로필렌하이드로퍼옥사이드 0.4 중량부의 혼합 유화액을 3 시간 동안 연속투입한 후, 80 °C로 승온시키고 다시 1 시간 동안 숙성시켜 반응을 종료시켰다.

<88> 이때 중합전환율은 97.5 %, 고휘응고분은 0.2 %, 그래프트율은 37 % 이었다. 그리고 이 라텍스를 황산 수용액으로 응고시키고 세척한 다음 분말을 얻었다.

<89> b) 내열성 공중합체의 제조

<90>  $\alpha$ -메틸스티렌 70 중량부, 아크릴로니트릴 30 중량부에 용매로서 톨루엔 30 중량부와 분자량조절제로서 디터셔리 도데실 메르캅탄 0.15 중량부를 혼합한 원료를 평균 반응시간이 3 시간 되도록 반응조에 연속적으로 투입하여 반응온도를 148 °C로 유지하였다. 반응조에서 배출된 중합액은 예비가열조에서 가열하고 휘발조에서 미반응 단량체는 휘발시키고 폴리머의 온도가 210 °C 유지되도록 하고 폴리머 이송펌프 압출가공기를 이용하여 공중합체 수지를 펠릿 형태로 가공하였다.

<91> 얻어진 내열성 공중합체를  $^{13}\text{C}$ -NMR 분석기기로 분자 사슬구조를 분석한 결과 {AMS-AMS-AMS} 사슬 구조는 3 %, {AMS-AN-AN} 사슬구조는 20 % 이었다.

<92> c) 혼련 공정

<93> 상기 유화중합으로 제조된 그래프트 ABS 중합체 40 중량부와 상기 괴상중합으로 제조된 내열성 공중합체 60 중량부에 활제 0.5 중량부와 산화방지제 0.3 중량부, 광안정제 0.1 중량부를 투입하고 혼련하여 240 °C에서 2축 압출기를 이용하여 펠릿을 제조하고, 이 펠릿을 다시 사출하여 물성을 측정하여 그 결과를 표 1에 나타내었다.

<94> 실시예 2

<95> a) 그래프트 ABS 중합체의 제조

<96> 그래프팅 공정에서 대구경 고무 라텍스를 60 중량부, 스티렌을 28 중량부, 아크릴로니트릴을 12 중량부로 각각 변경하여 실시하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일

한 방법으로 그래프트 ABS 중합체를 제조하였다. 이때 그래프트율은 30 %, 고휘 응고물 함량은 0.3 % 이었다.

<97> b) 내열성 공중합체의 제조

<98> 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 내열성 공중합체를 제조하였다.

<99> 얻어진 내열성 공중합체를  $^{13}\text{C}$ -NMR 분석기기로 분자 사슬구조를 분석한 결과 {AMS-AMS-AMS} 사슬 구조는 4 %, {AMS-AN-AN} 사슬구조는 22 % 이었다.

<100> c) 혼련 공정

<101> 상기 실시예 1과 동일한 혼련공정을 사용하되 표 1과 같은 조성비(첨가제는 동일)로 그래프트 ABS 중합체와 내열성 공중합체를 혼련하여 내열성 열가소성 수지를 제조하였다.

<102> 제조된 내열성 열가소성 수지의 물성을 표 1에 나타내었다.

<103> 실시예 3

<104> a) 그래프트 ABS 중합체의 제조

<105> 그래프팅 공정에서 대구경 고무 라텍스를 45 중량부, 스티렌을 38 중량부, 아크릴로니트릴을 17 중량부로 각각 변경하여 실시하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 그래프트 ABS 중합체를 제조하였다. 이때 그래프트율은 45 %, 고휘 응고물 함량은 0.1 % 이었다.

<106> b) 내열성 공중합체의 제조

<107> 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 내열성 공중합체를 제조하였다.

<108> 얻어진 내열성 공중합체를  $^{13}\text{C}$ -NMR 분석기기로 분자 사슬구조를 분석한 결과

{AMS-AMS-AMS} 사슬 구조는 5 %, {AMS-AN-AN} 사슬구조는 19 % 이었다.

<109> c) 혼련 공정

<110> 상기 실시예 1과 동일한 혼련공정을 사용하되 표 1과 같은 조성비(첨가제는 동일)로 그래프트 ABS 중합체와 내열성 공중합체를 혼련하여 내열성 열가소성 수지를 제조하였다.

<111> 제조된 내열성 열가소성 수지의 물성을 표 1에 나타내었다.

<112> 실시예 4

<113> a) 그래프트 ABS 중합체의 제조

<114> 소구경 고무 라텍스의 제조에서 단량체로 1,3-부타디엔 100 중량부 대신에 1,3-부타디엔 99 중량부, 및 스티렌 1 중량부로 변경하여 실시하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 소구경 고무 라텍스를 제조하고(소구경 고무 라텍스의 결함량은 95 %), 대구경 고무 라텍스를 제조한 후, 그래프팅 공정을 통하여 그래프트 ABS 중합체를 제조하였다.

<115> b) 내열성 공중합체의 제조

<116> 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 내열성 공중합체를 제조하였다.

<117> 얻어진 내열성 공중합체를  $^{13}\text{C}$ -NMR 분석기기로 분자 사슬구조를 분석한 결과 {AMS-AMS-AMS} 사슬 구조는 3 %, {AMS-AN-AN} 사슬구조는 21 % 이었다.

<118> c) 혼련 공정

<119> 상기 실시예 1과 동일한 혼련공정을 사용하되 표 1과 같은 조성비(첨가제는 동일)로 그래프트 ABS 중합체와 내열성 공중합체를 혼련하여 내열성 열가소성 수지를 제조하

였다.

<120> 제조된 내열성 열가소성 수지의 물성을 표 1에 나타내었다.

<121> 비교예 1

<122> a) 그래프트 ABS 중합체의 제조

<123> 소구경 고무 라텍스를 실시예 1과 동일한 방법으로 제조한 후, 대구경 고무 라텍스의 제조에서 소구경 고무 라텍스를 용착시키기 위한 초산의 함량을 2.5 중량부로 변경하였다. 이때의 대구경 고무 라텍스의 입자경은 2200 Å이었다.

<124> 상기 대구경 고무 라텍스 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 그래프팅 공정을 통하여 그래프트 ABS 중합체를 제조하였다.

<125> b) 내열성 공중합체의 제조

<126> 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 내열성 공중합체를 제조하였다.

<127> 얻어진 내열성 공중합체를  $^{13}\text{C}$ -NMR 분석기기로 분자 사슬구조를 분석한 결과 {AMS-AMS-AMS} 사슬 구조는 4 %, {AMS-AN-AN} 사슬구조는 20 % 이었다.

<128> c) 혼련 공정

<129> 상기 실시예 1과 동일한 혼련공정을 사용하되 표 1과 같은 조성비(첨가제는 동일)로 그래프트 ABS 중합체와 내열성 공중합체를 혼련하여 내열성 열가소성 수지를 제조하였다.

<130> 제조된 내열성 열가소성 수지의 물성을 표 1에 나타내었다.

<131> 비교예 2

<132> a) 그래프트 ABS 중합체의 제조

<133> 소구경 고무 라텍스의 제조에서 각각의 중합온도를 3 ℃ 씩 낮추는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 소구경 고무 라텍스를 제조하고(소구경 고무 라텍스의 겔함량은 65 %), 대구경 고무 라텍스를 제조한 후, 그래프팅 공정을 통하여 그래프트 ABS 중합체를 제조하였다.

<134> b) 내열성 공중합체의 제조

<135> 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 내열성 공중합체를 제조하였다.

<136> 얻어진 내열성 공중합체를  $^{13}\text{C}$ -NMR 분석기기로 분자 사슬구조를 분석한 결과 {AMS-AMS-AMS} 사슬 구조는 5 %, {AMS-AN-AN} 사슬구조는 22 % 이었다.

<137> c) 혼련 공정

<138> 상기 실시예 1과 동일한 혼련공정을 사용하되 표 1과 같은 조성비(첨가제는 동일)로 그래프트 ABS 중합체와 내열성 공중합체를 혼련하여 내열성 열가소성 수지를 제조하였다.

<139> 제조된 내열성 열가소성 수지의 물성을 표 1에 나타내었다.

<140> 비교예 3

<141> a) 그래프트 ABS 중합체의 제조

<142> 그래프팅 공정에서 대구경 고무 라텍스를 71 중량부, 스티렌을 20 중량부, 아크릴로니트릴을 9 중량부로 각각 변경하여 실시하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 그래프트 ABS 중합체를 제조하였다. 이때 그래프트율은 20 %, 고휘 응고물 함량은 0.4 % 이었다.

<143> b) 내열성 공중합체의 제조



- <144> 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 내열성 공중합체를 제조하였다.
- <145> 얻어진 내열성 공중합체를  $^{13}\text{C}$ -NMR 분석기기로 분자 사슬구조를 분석한 결과 {AMS-AMS-AMS} 사슬 구조는 5 %, {AMS-AN-AN} 사슬구조는 23 % 이었다.
- <146> c) 혼련 공정
- <147> 상기 실시예 1과 동일한 혼련공정을 사용하되 표 1과 같은 조성비(첨가제는 동일)로 그래프트 ABS 중합체와 내열성 공중합체를 혼련하여 내열성 열가소성 수지를 제조하였다.
- <148> 제조된 내열성 열가소성 수지의 물성을 표 1에 나타내었다.
- <149> 비교예 4
- <150> a) 그래프트 ABS 중합체의 제조
- <151> 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 그래프트 ABS 중합체를 제조하였다.
- <152> b) 내열성 공중합체의 제조
- <153>  $\alpha$ -메틸스티렌 70 중량부, 아크릴로니트릴 30 중량부를 사용하는 대신에  $\alpha$ -메틸스티렌 55 중량부, 아크릴로니트릴 45 중량부로 변경하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 내열성 공중합체를 제조하였다.
- <154> 얻어진 내열성 공중합체를  $^{13}\text{C}$ -NMR 분석기기로 분자 사슬구조를 분석한 결과 {AMS-AMS-AMS} 사슬 구조는 1 %, {AMS-AN-AN} 사슬구조는 45 % 이었다.
- <155> c) 혼련 공정
- <156> 상기 실시예 1과 동일한 혼련공정을 사용하되 표 1과 같은 조성비(첨가제는 동일)로 그래프트 ABS 중합체와 내열성 공중합체를 혼련하여 내열성 열가소성 수지를 제조하

였다.

<157> 제조된 내열성 열가소성 수지의 물성을 표 1에 나타내었다.

<158> 비교예 5

<159> a) 그라프트 ABS 중합체의 제조

<160> 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 그라프트 ABS 중합체를 제조하였다.

<161> b) 내열성 공중합체의 제조

<162>  $\alpha$ -메틸스티렌 70 중량부, 아크릴로니트릴 30 중량부를 사용하는 대신에  $\alpha$ -메틸스티렌 85 중량부, 아크릴로니트릴 15 중량부로 변경하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 내열성 공중합체를 제조하였다.

<163> 얻어진 내열성 공중합체를  $^{13}\text{C}$ -NMR 분석기기로 분자 사슬구조를 분석한 결과 {AMS-AMS-AMS} 사슬 구조는 19 %, {AMS-AN-AN} 사슬구조는 8 % 이었다.

<164> c) 혼련 공정

<165> 상기 실시예 1과 동일한 혼련공정을 사용하되 표 1과 같은 조성비(첨가제는 동일)로 그라프트 ABS 중합체와 내열성 공중합체를 혼련하여 내열성 열가소성 수지를 제조하였다.

<166> 제조된 내열성 열가소성 수지의 물성을 표 1에 나타내었다.

<167> 비교예 6

<168> a) 그라프트 ABS 중합체의 제조

<169> 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 그라프트 ABS 중합체를 제조하였다.

<170> b) 내열성 공중합체의 제조

<171> 과상중합으로 내열성 공중합체를 제조하는 대신에 유화중합으로 제조된 내열성 공중합체((주)LG화학 제조 PW600A)를 준비하였다.

<172> 상기 유화중합으로 제조된 내열성 공중합체를  $^{13}\text{C}$ -NMR 분석기기로 분자 사슬구조를 분석한 결과 {AMS-AMS-AMS} 사슬 구조는 8 %, {AMS-AN-AN} 사슬구조는 30 % 이었다.

<173> c) 혼련 공정

<174> 상기 실시예 1과 동일한 혼련공정을 사용하되 표 1과 같은 조성비(첨가제는 동일)로 그래프트 ABS 중합체와 내열성 공중합체를 혼련하여 내열성 열가소성 수지를 제조하였다.

<175> 제조된 내열성 열가소성 수지의 물성을 표 1에 나타내었다.

<176> [표 1]

<177>

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6
그래프트 ABS 중합체	40	38	39	40	40	38	39	40	38	39
내열성 공중합체 (중량부)	60	62	61	60	60	62	61	60	62	61
충격강도(ASTM D-256)	45	41	42	46	18	36	37	48	35	26
유동지수 (ASTM D-1238)	6	7	7	6	6	7	6	6	7	4
열변형온도(°C) (ASTM D-648)	105	106	105	104	106	106	106	100	108	106
열안정성 ( $\Delta E$ )	우수 2.7	우수 3.4	우수 3.1	우수 2.9	우수 2.9	보통 3.8	보통 3.9	우수 1.8	나쁨 7.2	보통 3.9

#### 【발명의 효과】

<178> 본 발명의 제조방법으로 제조되는 내열성 열가소성 수지 조성물은 내열성, 내충격성, 및 가공성이 우수할 뿐만 아니라 열안정성이 극히 우수하다.



1020000037710

2001/7/2

## 【특허청구범위】

## 【청구항 1】

열안정성이 우수한 내열성 열가소성 수지 조성물의 제조방법에 있어서,

a) i) 공액디엔 고무 라텍스 40 내지 70 중량부;

ii) 방향족 비닐 화합물 15 내지 40 중량부; 및

iii) 비닐시안 화합물 5 내지 20 중량부

를 포함하여 유화중합으로 그라프트 ABS 중합체를 제조하는 단계;

b) i) 방향족 비닐 화합물 50 내지 80 중량부; 및

ii) 비닐시안 화합물 20 내지 50 중량부

를 포함하여 괴상중합으로 내열성 공중합체를 제조하는 단계; 및

c) 상기 그라프트 ABS 중합체 및 내열성 공중합체를 혼련시키는 단계

를 포함하는 내열성 열가소성 수지 조성물의 제조방법.

## 【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

상기 a)단계 i)의 공액디엔 고무 라텍스는 평균 입자경이 2500~5000 Å이고, 젤 함량이 70~95 %이고, 팽윤지수가 12~30인 내열성 열가소성 수지 조성물의 제조방법.

## 【청구항 3】

제 1 항에 있어서,

상기 a)단계의 그라프트 ABS 중합체의 그라프트율이 26 % 이상인 내열성 열가소성 수지 조성물의 제조방법.

## 【청구항 4】

제 1 항에 있어서,

상기 b)단계의 내열성 공중합체의 분자구조는 알파메틸스티렌-알파메틸스티렌-알파메틸스티렌(AMS-AMS-AMS)의 사슬을 15 % 미만 포함하고,  
알파메틸스티렌-아크릴로니트릴-아크릴로니트릴(AMS-AN-AN)의 사슬을 40 % 미만 포함하는 내열성 열가소성 수지 조성물의 제조방법.

## 【청구항 5】

제 1 항에 있어서,

상기 a)단계 i)의 공액디엔 고무 라텍스가 지방족 공액디엔 화합물, 또는 지방족 공액디엔 화합물과 에틸렌계 불포화 단량체의 혼합물인 내열성 열가소성 수지 조성물의 제조방법.

## 【청구항 6】

제 1 항에 있어서,

상기 a)단계 ii)의 방향족 비닐 화합물이 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌,  $o$ -에틸스티렌,  $p$ -에틸스티렌, 및 비닐톨루엔으로 이루어진 군으로부터 선택되는 내열성 열가소성 수지 조성물의 제조방법.

## 【청구항 7】

제 1 항에 있어서,

상기 a)단계 iii)의 비닐시안 화합물이 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 및 에타

크릴로니트릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 내열성 열가소성 수지 조성물의 제조방법

【청구항 8】

제 1 항에 있어서,

상기 b)단계 i)의 방향족 비닐 화합물이 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, *o*-에틸스티렌, *p*-에틸스티렌, 및 비닐톨루엔으로 이루어진 군으로부터 선택되는 내열성 열가소성 수지 조성물의 제조방법.

【청구항 9】

제 1 항에 있어서,

상기 b)단계 ii)의 비닐시안 화합물이 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 및 에타크릴로니트릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 내열성 열가소성 수지 조성물의 제조방법.

【청구항 10】

제 1 항에 있어서,

상기 c)단계의 혼련비는 그래프트 ABS 중합체가 20 내지 80 중량부이고, 내열성 공중합체가 80 내지 20 중량부인 내열성 열가소성 수지 조성물의 제조방법.

【청구항 11】

제 1 항에 있어서,

상기 c)단계의 혼련은 황제, 산화방지제, 및 광안정제로 이루어진 군으로부터 1 종

이상 선택되는 첨가제를 더욱 포함하여 실시되는 내열성 열가소성 수지 조성물의 제조 방법.

【청구항 12】

제 1 항에 있어서,

상기 a)단계 i)의 공액디엔 고무 라텍스는

ㄱ) 공액디엔 100 중량부, 유화제 1~4 중량부, 중합개시제 0.1~0.6 중량부, 전해질 0.1~1.0 중량부, 분자량 조절제 0.1~0.5 중량부, 및 이온교환수 90~130 중량부를 중합 반응기에 일괄 투입한 후, 50~65 ℃의 온도에서 7~12 시간 동안 1차 반응시키는 단계;

ㄴ) 상기 1차 반응물에 분자량조절제 0.05~1.2 중량부를 추가로 일괄투입한 후, 55~70 ℃의 온도에서 5~15 시간 동안 2차 반응시켜서 평균 입자경이 600~1500 Å이고, 젤함량이 70~95 %이고, 팽윤지수가 12~30인 소구경 공액디엔 고무 라텍스를 제조하는 단계; 및

ㄷ) 상기 소구경 공액디엔 고무 라텍스 100 중량부에 아세트산 수용액 2.5~4.5 중량부를 1 시간 동안 교반하며 투입하여 입자를 비대화시킨 후, 교반을 중단하여 평균 입자경이 2500~5000 Å이고, 젤함량이 70~95 %이고, 팽윤지수가 12~30인 대구경 공액디엔 고무 라텍스를 제조하는 단계

를 포함하는 방법으로 제조되는 내열성 열가소성 수지 조성물의 제조방법.

【청구항 13】

제 1 항에 있어서,



상기 a)단계의 그라프트 ABS 중합체는

i) 공액디엔 고무 라텍스 40 내지 70 중량부;

ii) 방향족 비닐 화합물 15 내지 40 중량부;

iii) 비닐시안 화합물 5 내지 20 중량부;

iv) 유화제 0.2 내지 0.6 중량부;

v) 분자량조절제 0.2 내지 0.6 중량부; 및

vi) 중합개시제 0.1 내지 0.5 중량부

를 중합 반응기에 투입한 후, 45 내지 80 °C의 중합온도와 3 내지 5 시간의 중합시간의 조건으로 그라프트 공중합하는 단계를 포함하는 방법으로 제조되는 내열성 열가소성 수지 조성물의 제조방법.

#### 【청구항 14】

제 13 항에 있어서,

상기 투입이 일괄 투입, 다단계 투입, 및 연속 투입으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법인 내열성 열가소성 수지 조성물의 제조방법.

#### 【청구항 15】

제 13 항에 있어서,

상기 iv)의 유화제가 알킬아릴설포네이트, 알칼리메틸알킬 설페이트, 설포네이트화된 알킬에스테르, 지방산의 비누, 및 로진산의 알칼리 염으로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 내열성 열가소성 수지 조성물의 제조방법.

## 【청구항 16】

제 13 항에 있어서,

상기 vi)의 중합개시제가 큐멘하이드로 퍼옥사이드, 디아소프로필벤젠하이드로 퍼옥사이드, 과황산염, 소디움포름알데히드 슬록실레이트, 소디움에틸렌디아민 테트라아세테이트, 황산 제1철, 텍스트로즈, 피롤린산나트륨, 및 아황산나트륨으로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 내열성 열가소성 수지 조성물의 제조방법.

## 【청구항 17】

제 1 항에 있어서,

상기 b)단계의 내열성 공중합체는

- i) 방향족 비닐 화합물 50 내지 80 중량부;
- ii) 비닐시안 화합물 20 내지 50 중량부;
- iii) 용매 26 내지 30 중량부; 및
- iv) 분자량 조절제 0.1 내지 0.5 중량부(확인요망)

를 혼합한 후, 140~170 °C의 중합온도, 및 2~4 시간의 중합시간 조건 하에서 피상 중합하는 단계를 포함하는 방법으로 제조되는 내열성 열가소성 수지 조성물의 제조방법.